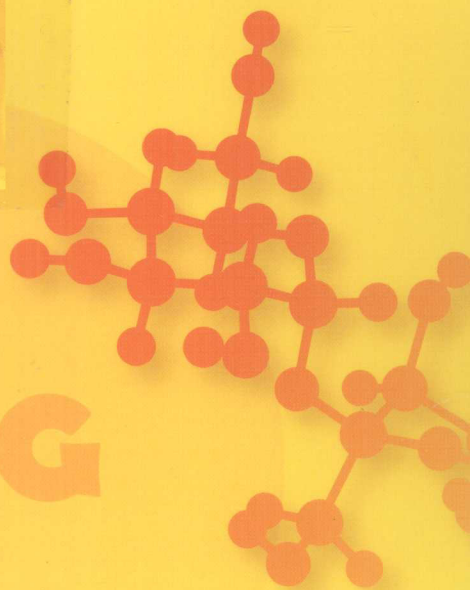


高等学校“十一五”规划教材

# 有机合成化学

叶非 黄长干 徐翠莲 主编

YOUJI  
HECHENG  
HUAXUE



化学工业出版社

高等学校“十一五”规划教材

# 有机合成化学

叶 非 黄长干 徐翠莲 主编



化学工业出版社

·北京·

本书较系统地介绍了有机合成原理、反应、设计及现代技术，全书共分 13 章，包括绪论、各类基本反应、光学异构体的拆分和不对称合成、保护基在有机合成中的应用、有机合成试剂、逆合成分析与有机合成设计，以及近代有机合成方法；从不同的角度讨论了有机合成的实现。本书取材较新，可作为高等院校化学和应用化学专业的本科生和研究生教材，也可供从事有机合成方面工作的研究人员参考。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

有机合成化学/叶非, 黄长干, 徐翠莲主编. —北京:  
化学工业出版社, 2010.7  
高等学校“十一五”规划教材  
ISBN 978-7-122-08635-8

I. 有… II. ①叶…②黄…③徐… III. 有机合成-  
有机化学-高等学校-教材 IV. O621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 094081 号

---

责任编辑: 宋林青  
责任校对: 徐贞珍

文字编辑: 李锦侠  
装帧设计: 史利平

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司  
装 订: 三河市宇新装订厂  
787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 316 千字 2010 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

## 《有机合成化学》编委会

主 编：叶 非 黄长干 徐翠莲

副 主 编：杨建新 付颖 陈忠平 李红霞

编 委（按姓名笔画排序）：

文金霞 邓昌唏 叶 非 付 颖

刘长相 杨建新 杨国玉 李红霞

陈忠平 陈俊明 徐英操 徐翠莲

黄长干

主 审：徐雅琴

# 前 言

本书为高等学校“十一五”规划教材，根据各高等院校课程的教学计划，本书分为13章，包括绪论、各类基本反应、光学异构体的拆分和不对称合成、保护基在有机合成中的应用、有机合成试剂、逆合成分析与有机合成设计、近代有机合成方法，从不同角度讨论有机合成的实现。本教材的编写在体系和内容方面力求体现以下特点：①能够基本反映当前有机合成领域的新理论、新试剂、新方法、新技术和新理念；②各章尽量按照基本原理简述、解决问题的思路和方法的顺序叙述；③为了便于读者理解相关有机反应，对重要反应类型的机理也作了简要介绍。

本书由东北农业大学、江西农业大学、河南农业大学、海南大学、安徽科技学院、塔里木大学六所高等院校的十三位教师共同编写而成，东北农业大学叶非、江西农业大学黄长干和河南农业大学徐翠莲担任主编。第1章由东北农业大学叶非编写，第2章由东北农业大学付颖编写，第3章由安徽科技学院陈俊明编写，第4章由海南大学文金霞编写，第5章由河南农业大学杨国玉编写，第6章由东北农业大学徐英操编写，第7章由江西农业大学邓昌唏编写，第8章由安徽科技学院陈忠平编写，第9章由江西农业大学刘长相编写，第10章由江西农业大学黄长干编写，第11章由塔里木大学李红霞编写，第12章由海南大学杨建新编写，第13章由河南农业大学徐翠莲和杨国玉编写。教材的初稿由主编、副主编审阅、修改，经东北农业大学徐雅琴教授仔细审校全稿，最后由叶非教授通读、审定。

在本次编写过程中，我们尽了自己的最大努力，但限于水平，书中难免还会有疏漏或不当之处。我们恳切希望使用本书的同行和读者进行批评、指正。

编 者  
2010年4月

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 有机合成的目的和设计 .....	3
1.2.1 有机合成的目的 .....	3
1.2.2 有机合成路线设计 .....	3
1.3 有机合成的发展与作用 .....	4
1.3.1 有机合成发展的条件 .....	4
1.3.2 有机合成化学的作用 .....	5
习题 .....	5
<b>第 2 章 氧化反应</b> .....	6
2.1 概述 .....	6
2.2 高锰酸盐氧化剂 .....	8
2.2.1 概述 .....	8
2.2.2 应用 .....	9
2.2.3 活性 $\text{MnO}_2$ 氧化剂 .....	11
2.3 铬化物氧化剂 .....	11
2.3.1 概述 .....	11
2.3.2 应用 .....	12
2.4 其他无机氧化剂 .....	13
2.4.1 空气 .....	13
2.4.2 臭氧 .....	14
2.4.3 高碘酸 .....	14
2.4.4 二氧化硒 .....	15
2.4.5 钒氧化剂 .....	15
2.5 过氧化物氧化剂 .....	16
2.5.1 过氧化氢 .....	16
2.5.2 有机过氧酸及其酯类 .....	16
2.6 有机物及盐类氧化剂 .....	18
2.6.1 异丙醇铝 .....	18
2.6.2 四醋酸铅 .....	18
2.6.3 二甲亚砷 .....	19
习题 .....	20
<b>第 3 章 还原反应</b> .....	22
3.1 催化氢化 .....	22
3.1.1 烯烃和炔烃的氢化 .....	23
3.1.2 芳香化合物的氢化 .....	23
3.1.3 醛和酮的氢化 .....	24
3.1.4 腈、肟和硝基化合物的氢化还原 .....	24

3.2 金属与供质子剂还原 .....	25
3.2.1 概述 .....	25
3.2.2 碱金属 .....	25
3.2.3 镁和镁汞齐 .....	27
3.2.4 锌与锌汞齐 .....	27
3.2.5 铁和高铁盐 .....	28
3.3 氢化锂铝和硼氢化钠 .....	29
3.3.1 氢化锂铝和硼氢化钠还原剂的特征以及还原范围 .....	29
3.3.2 还原机理 .....	30
3.3.3 $\text{LiAlH}_4$ 的还原 .....	30
3.3.4 $\text{NaBH}_4$ 的还原 .....	31
3.4 Wolff-Kishner-黄鸣龙还原法 .....	31
3.5 烷氧基铝还原剂(异丙醇铝) .....	31
3.5.1 还原剂的特征 .....	31
3.5.2 还原机理 .....	32
3.5.3 实例 .....	32
习题 .....	32
<b>第4章 烷基化反应和酰基化反应</b> .....	<b>34</b>
4.1 常用的烷基化试剂——卤代烷 .....	34
4.1.1 卤代烷用作 C-烷基化试剂 .....	34
4.1.2 卤代烷烃作为 N-烷基化剂 .....	36
4.1.3 卤代烷作为 O-烷基化试剂 .....	38
4.2 常用的烷基化试剂——硫酸酯和磺酸酯 .....	39
4.2.1 硫酸酯和磺酸酯用作 N-烷基化试剂 .....	39
4.2.2 硫酸酯和磺酸酯用作 O-烷基化试剂 .....	39
4.3 其他烷基化试剂 .....	40
4.3.1 烯、炔 .....	40
4.3.2 醇、醛和酮 .....	42
4.3.3 环氧乙烷 .....	43
4.4 N-酰化 .....	45
4.4.1 用羧酸的 N-酰化 .....	46
4.4.2 用酸酐的 N-酰化 .....	46
4.4.3 用酰氯的 N-酰化 .....	46
4.4.4 用二乙烯酮的 N-酰化 .....	46
4.5 O-酰化 .....	47
4.6 C-酰化 .....	48
4.6.1 Friedel-Crafts 酰化反应 .....	49
4.6.2 芳环上的甲酰化反应 .....	50
习题 .....	51
<b>第5章 缩合反应</b> .....	<b>52</b>
5.1 酯化反应 .....	52
5.1.1 用羧酸的酯化 .....	52
5.1.2 用酰氯、酸酐、腈或酰胺进行酯化 .....	53

5.1.3	用酯交换法进行酯化	54
5.2	羟醛缩合反应	55
5.2.1	自身羟醛缩合反应	55
5.2.2	交叉羟醛缩合反应	56
5.3	Knoevengel 反应	56
5.4	Claisen 缩合	58
5.4.1	酯酯缩合	58
5.4.2	酯酮缩合	58
5.5	Mannich 反应	59
5.6	Perkin, Stobbe 和 Darzens 反应	61
5.6.1	Perkin 反应	61
5.6.2	Stobbe 反应	62
5.6.3	Darzens 反应	63
5.7	Dieckmann 反应	64
5.8	Prins 反应	65
5.9	安息香缩合反应	66
5.10	Pechmann 反应	67
	习题	68
<b>第 6 章</b>	<b>消除反应</b>	<b>70</b>
6.1	反应机理和定位法则	70
6.1.1	反应机理	70
6.1.2	定位法则	73
6.2	影响消除反应的因素	74
6.2.1	$\alpha$ -、 $\beta$ 位取代基和离去基团的性质对消除反应活性的影响	74
6.2.2	试剂因素	75
6.2.3	温度	76
6.3	各种不同离去基团的消除反应	76
6.3.1	脱水消除	76
6.3.2	脱卤化氢消除	76
6.3.3	消除 1,2-二卤的反应	77
6.3.4	酯基消除反应	78
6.3.5	季铵碱的消除	79
6.3.6	$\beta$ 卤醇消除次卤酸	80
6.3.7	氧化胺的热解 (Cope 消除反应)	80
6.3.8	环氧乙烷的脱氧	81
6.3.9	邻位二羧酸的氧化脱羧	81
	习题	82
<b>第 7 章</b>	<b>分子重排反应</b>	<b>84</b>
7.1	亲核重排	84
7.1.1	亲核碳 (碳正离子、碳烯) 重排	84
7.1.2	亲核氮 (氮正离子、氮烯) 重排	87
7.2	亲电重排	89
7.2.1	法沃斯基重排 (Favorskii 重排)	89



7.2.2 斯蒂文斯重排 (Stevens 重排)	90
7.2.3 维蒂希重排 (Wittig 重排)	90
7.2.4 弗瑞斯重排反应 (Fries 重排)	91
7.2.5 Sommelet 重排	91
7.3 $\sigma$ 键迁移重排	91
7.3.1 [3,3] 迁移重排	92
7.3.2 [2,3] 迁移重排	96
习题	96
<b>第 8 章 环合反应</b>	98
8.1 概论	98
8.2 六元环的合成	98
8.2.1 六元脂环化合物的合成	98
8.2.2 六元杂环化合物——吡啶的合成	102
8.3 五元环的合成	103
8.3.1 五元脂环化合物的合成	103
8.3.2 含一个杂原子的五元杂环——呋喃、噻吩、吡咯的合成	104
8.4 四元环的合成	106
8.5 三元环的合成	106
习题	108
<b>第 9 章 光学异构体的拆分和不对称合成</b>	110
9.1 光学异构体的拆分	110
9.1.1 直接结晶拆分法	110
9.1.2 化学拆分法	111
9.1.3 动力学拆分法	113
9.1.4 色谱拆分法	113
9.1.5 膜分离技术	115
9.2 不对称合成	115
9.2.1 不对称合成在测定对映体绝对构型中的应用及对映体纯度的测定	116
9.2.2 不对称合成的分类及实例	120
习题	128
<b>第 10 章 保护基在有机合成中的应用</b>	130
10.1 胺的保护	130
10.1.1 N-酰基型氨基保护基	130
10.1.2 N-烷基类氨基保护基	132
10.2 醇的保护	133
10.2.1 酯类保护基	133
10.2.2 醚类保护基	133
10.2.3 缩醛和缩酮衍生物保护基	134
10.3 1,2-二醇或 1,3-二醇的保护	135
10.3.1 环缩醛、环缩酮保护基	135
10.3.2 环酯类保护基	135
10.3.3 硅氧衍生物保护基	136
10.4 酚与邻苯二酚的保护	136

10.4.1	酚的烷基化和脱烷基化	136
10.4.2	酚的酰基化和脱酰基化	139
10.5	羧基的保护	139
10.5.1	酯类保护基	139
10.5.2	原酸酯类保护基	141
10.5.3	唑啉类保护基	141
10.6	羰基的保护	141
10.6.1	<i>O,O</i> -缩醛(酮)	142
10.6.2	<i>S,S</i> -缩醛(酮)	143
10.6.3	<i>O,S</i> -缩醛(酮)	143
10.6.4	烯醇醚和烯胺	144
	习题	145
<b>第 11 章</b>	<b>有机合成试剂</b>	147
11.1	有机镁试剂	147
11.1.1	格氏试剂的制备	147
11.1.2	格氏试剂的反应	147
11.2	有机锂试剂	149
11.2.1	有机锂试剂的制备	149
11.2.2	有机锂试剂的反应	150
11.3	有机铜试剂	151
11.3.1	有机铜试剂的制备	151
11.3.2	有机铜试剂的反应	152
11.4	磷叶立德	154
11.4.1	磷叶立德的制备及分类	154
11.4.2	磷叶立德的反应	154
11.5	有机硼试剂	157
11.5.1	烷基硼烷的制备	157
11.5.2	烷基硼烷的反应	158
11.6	有机硅试剂	160
11.6.1	烯醇硅醚	161
11.6.2	Peterson 反应	162
	习题	163
<b>第 12 章</b>	<b>逆合成分析与有机合成设计</b>	165
12.1	逆合成分析法	165
12.2	合成路线设计	165
12.3	单官能团化合物的合成路线设计	166
12.3.1	简单醇的合成	166
12.3.2	醇衍生物的合成	168
12.3.3	烯烃的合成	170
12.3.4	芳香酮的合成	171
12.3.5	简单醛酮和羧酸的合成	172
12.4	双官能团化合物的合成路线设计	173
12.4.1	$\beta$ -羟基醛酮和 $\alpha,\beta$ -不饱和醛酮的合成	173

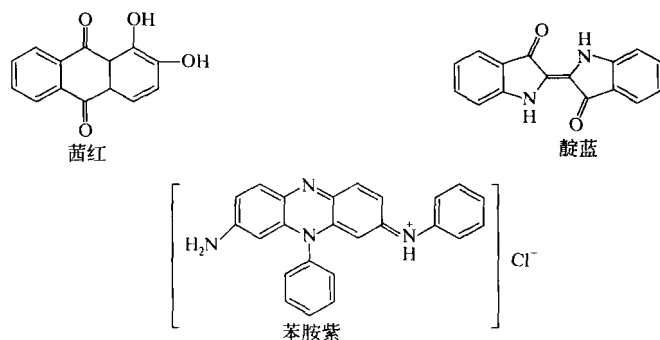
12.4.2	1,3-二羰基化合物的合成 .....	173
12.4.3	1,5-二羰基化合物的合成 .....	174
	习题 .....	175
<b>第 13 章</b>	<b>近代有机合成方法 .....</b>	<b>177</b>
13.1	有机电化学合成 .....	177
13.1.1	有机电化学合成技术 .....	177
13.1.2	有机电化学合成方法 .....	177
13.1.3	有机电化学在合成反应中的应用 .....	179
13.2	微波辅助有机合成 .....	181
13.2.1	微波辐射在有机合成中的应用 .....	182
13.2.2	微波有机合成技术面临的困难与挑战 .....	185
13.3	相转移催化反应 .....	185
13.3.1	相转移催化机理 .....	186
13.3.2	相转移催化剂 .....	186
13.3.3	相转移催化剂在有机合成中的应用 .....	187
13.4	其他合成方法 .....	189
13.4.1	固相合成 .....	189
13.4.2	无溶剂反应 .....	191
13.4.3	离子液体 .....	192
13.4.4	超临界有机合成 .....	194
	习题 .....	195
	<b>缩写词 .....</b>	<b>197</b>
	<b>参考文献 .....</b>	<b>198</b>

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 引言

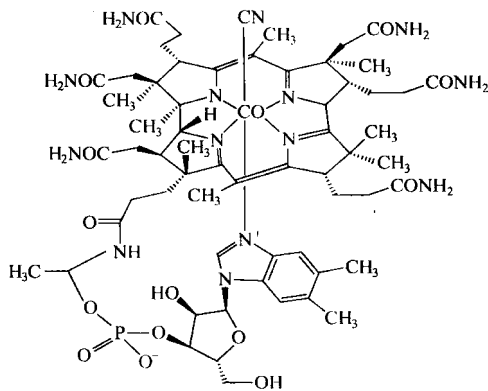
化学被众人称为“中心科学”，化学合成则被认为是这个中心的“中心”。迄今已知的 2400 多万种物质中，绝大多数为有机合成产物。有机合成化学经过化学家的不懈探索和工业生产实践，近一个多世纪以来取得了十分巨大的进展。

自 Wöhler 在 1828 年首次由氰酸铵制得尿素，成功地进行了有机化合物的人工合成后，化学家们开始对自然界存在的与人们生活有关或有理论价值的有机化合物进行了合成探索。1856 年，著名有机化学家 Perkin 用铬酸氧化苯胺衍生物时得到了能与天然染料茜红和靛蓝相媲美的苯胺紫，并以实验室合成为基础设计了工业生产方案，使其很快投入了工业生产。1868 年 Graebe 和 Liebermann 合成了茜红，1878 年 Baeyer 合成了靛蓝。经过不断地创新、改良和工业生产实践，终于形成了合成染料化学工业。染料化学及其他化学工业的发展导致合成药物的产生。人们在对一些染料中间体抗菌性的研究过程中发现了磺胺类抗菌素，从而开创了人工合成药物的新纪元。



100 年来合成化学发展迅速，许多新技术被用于无机和有机化合物的合成，例如，超低温合成、高温合成、高压合成、电解合成、光合成、声合成、微波合成、等离子体合成、固相合成、仿生合成等；发现和创造的新反应、新合成方法不胜数。现在，几乎所有的已知天然化合物以及化学家感兴趣的具有特定功能的非天然化合物都能够通过化学合成的方法来获得。在人类已拥有的 2400 多万种化合物中，绝大多数是化学家合成的，几乎又创造出了一个新的自然界。合成化学为满足人类对物质的需求做出了极为重要的贡献。纵观 20 世纪，合成化学领域共获得 10 项诺贝尔化学奖。1912 年格利雅因发明格氏试剂，开创了有机金属在各种官能团反应中的新应用而获得诺贝尔化学奖。狄尔斯和阿尔德因发现双烯合成反应而获得 1950 年诺贝尔化学奖。齐格勒和纳塔发现了有机金属催化烯烃定向聚合，实现了乙烯的常压聚合而荣获 1963 年诺贝尔化学奖。人工合成生物分子一直是有机合成化学的研究重点。从最早的甾体 (Windaus, 1928 年诺贝尔化学奖)、抗坏血酸 (Haworth, 1937 年诺贝尔化学奖)、生物碱 (Robinson, 1947 年诺贝尔化学奖) 到多肽 (Vigneaud, 1955 年诺贝尔化学奖) 逐渐深入。到 1965 年有机合成大师 Woodward 由于其有机合成的独创思维和高超技艺，先后合成了奎宁、胆固醇、可的松、叶绿素和利血平等一系列复杂有机化合物而荣

获诺贝尔化学奖。获奖后他又提出了分子轨道对称守恒原理，并合成了维生素 B<sub>12</sub> 等。

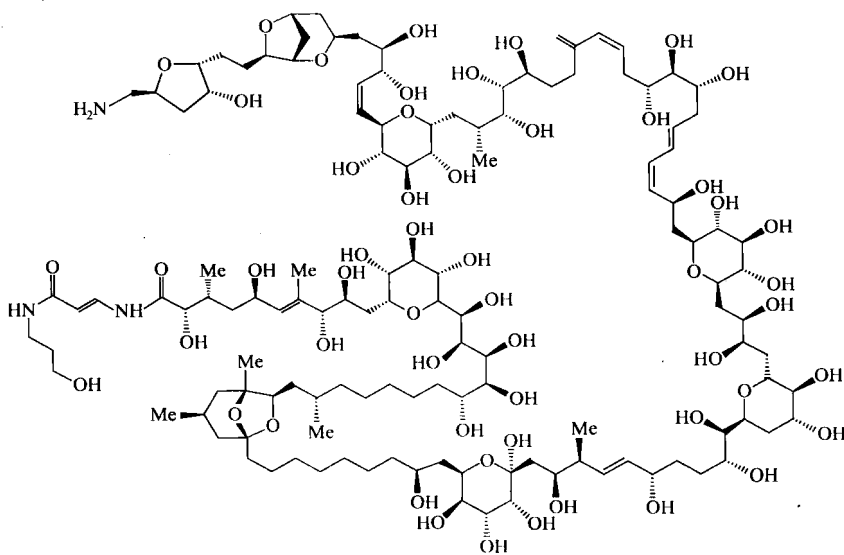


维生素 B<sub>12</sub>

此外，Wilkinson 和 Fischer 合成了过渡金属二茂夹心式化合物，确定了这种特殊结构，对金属有机化学和配位化学的发展起了重大推动作用，荣获 1973 年诺贝尔化学奖。1979 年 Brown 和 Wittig 因分别发展了有机硼和 Wittig 反应而共获诺贝尔化学奖。1984 年 Merrifield 因发明了固相多肽合成法对有机合成方法学和生命化学起了巨大的推动作用而获得诺贝尔化学奖。

经过长期的发展与积累，有机合成化学的内容越来越丰富，新的反应与方法层出不穷，加上有机化合物自身结构的复杂性，面对一种新的复杂化合物的合成常常会感到无从下手，这时合成化学家的经验便显得十分重要。20 世纪 60 年代末，美国哈佛大学 Corey 教授根据其多年对复杂分子的合成及设计研究，逐渐创立了从目标结构开始采用一系列逻辑推理方法推出起始原料及合成路线的方法——逆合成分析法。这种逻辑方法的产生与完善对复杂分子的合成有很大帮助。由 Corey 领导的研究组在此理论的指导下完成了 100 多种复杂分子的多步骤合成，几乎每种复杂化合物的成功合成都有新的方法出现。Corey 由于合成理论方面的杰出成就而获得了 1990 年度诺贝尔化学奖。

现代合成化学经历了近百年的努力研究、探索和积累，到今天已经可以合成像海葵毒素这样复杂的分子（分子式为 C<sub>129</sub>H<sub>223</sub>N<sub>3</sub>O<sub>54</sub>，有 64 个不对称碳和 7 个骨架内双键，异构体数目多达 271 个）。



海葵毒素

## 1.2 有机合成的目的和设计

### 1.2.1 有机合成的目的

有机合成是利用化学方法将简单的无机物或简单的有机物制备成较复杂的有机物的过程。早期的有机合成，主要是在实验室内仿造自然界中已存在的化学物质。同时，在分子结构上也达到了验证的作用。现在，人们已可以依据物质分子的结构与性质的关系规律，为适应国计民生的需要而合成自然界中并不存在的新物质。今后的发展趋势，不是盲目地研究合成新的化合物，而是设计和合成预期有优越性能的或具有重大意义的化合物。

因此，有机合成已经成为当代化学研究的主流之一。利用有机合成可以制造天然化合物，可以确切地确定天然化合物的结构，可以辅助生物学的研究以解开自然界的奥秘。利用有机合成更可以制造非天然的，但预期会有特殊性能的新化合物。事实上，有机合成就是应用基本且易得的原料与试剂，加上人类的智慧与技术来创造更复杂、更奇特的化合物。可以说：“有机合成是‘无中生有’”。正如1965年诺贝尔化学奖获得者、有机合成大师的Woodward教授所说：“在有机合成中充满着兴奋、冒险、挑战和艺术”。再进一步看，逻辑性的归纳和演绎在有机合成中，特别是在路线设计中，显得非常重要，甚至可以运用计算机程序来辅助合成路线的设计。

基本有机合成工业的任务是：从廉价易得的天然资源，如煤、石油、天然气或农副产品等，初步加工成一级有机产品，如甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、苯、萘等，再进一步加工成二级有机产品，如乙醇、乙酸、丙酮等。这些一、二级产品的生产称为“重有机合成工业”，它的特点是：产品量大，质量要求稍低，加工相对粗糙，生产操作简单。

精细有机合成工业的任务是：以基本有机合成工业中得到的一、二级有机产品为原料，合成一些结构比较复杂，质量要求很高（即较精细）的化合物。其制备过程的操作条件要求严格，步骤较多，一次生产的量比较少但品种比较多。精细有机合成主要用在合成药物、农药、染料、香料等。这种合成的首要任务常常是合成路线的设计。

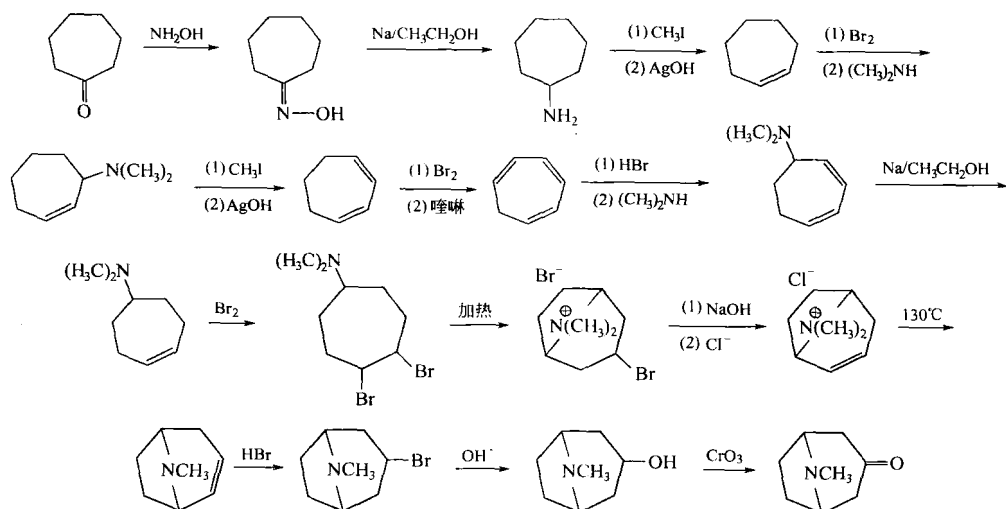
这两类有机合成工业对于国计民生都是缺一不可的。没有精细有机合成工业就没有满足人民生活需要的丰富多彩的有机产品；没有基本有机合成工业，精细有机合成工业也就没有根基。

### 1.2.2 有机合成路线设计

著名的有机合成化学家Still曾指出：一个复杂有机分子的有效合成路线的设计是有机化学中最困难的问题之一。路线设计是合成工作的第一步，也是最重要的一步。路线设计不同于数学运算，它没有固定的答案。但任何一条合成路线，只要能合成出所要的化合物，应该说都是合理的。当然，在合理的路线之间，却是有差别的。

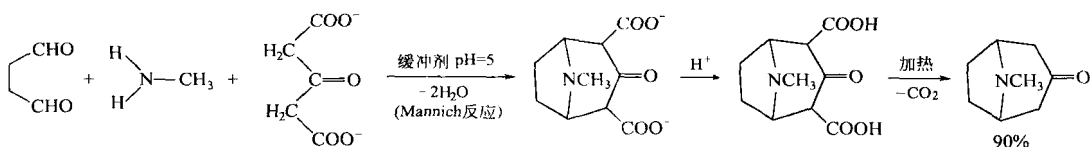
要具有高的路线设计的能力，首先要有技术方面的能力，如对各类、各种有机反应的熟悉与掌握，对同一目的、不同有机合成反应在实用上的比较与把握，对各个步骤操作条件的实际掌握，对产品纯化和检测的能力等。但这还不够，还要有逻辑思维的能力，以致对各步有机反应的选择与先后排列能达到运用自如。要做好一个复杂化合物的合成，需要组织好众多的有机反应，以形成一个综合的，高效的合成能力。这种“战术”，在合成化学中就叫做“策略”。例如，颠茄酮的合成有两条不同的路线，具体如下。

① Willstätter 1915年诺贝尔奖获得者。在1896年推出了一条颠茄酮合成路线，此路线前后经历了21步之多：



这一路线总的收率只有 0.75%。尽管路线中每一步的收率均较高，但由于步骤太多，使总收率大大降低。

② 21 年后的 1917 年，Robinson 设计出了另一条颠茄酮合成路线，既合理，又简捷，仅用了 3 步，总收率达 90%：



由此可见，一个好的思维路线，能设计出一条好的合成路线。

## 1.3 有机合成的发展与作用

### 1.3.1 有机合成发展的条件

有机合成不论在天然物质，还是非天然物质方面，都已经取得了十分辉煌的成就。尤其是现代科学的进展，已为有机合成今后发展建立了良好的客观条件。

(1) 理论方面 现代有机合成化学已建立在坚实的理论有机化学和量子化学的基础上。在深度上将反应的历程和本质作进一步深入的研究，从而在控制反应的方向与速率、产物的结构与纯度以及提高反应的收率等方面取得更多的主动权。

(2) 方法方面 近年来，对新型有机合成方法，如生物化学法、超声法、高压法、辐射法等，特别是酶化学和酶模拟合成方法的研究，获得重大的突破，从而为合成方法带来更大的变革。

(3) 测试方面 近代物理测试方法，如红外、紫外、核磁共振、色质联用、高效液相色谱、元素自动分析、X 射线衍射等，已普遍配合应用，有力地促进了有机合成的迅速发展。

(4) 人工智能方面 使用计算机来辅助合成路线设计将大大加快合成路线设计的速度。为此，人们已注意到了全面分析和总结复杂分子的合成规律与逻辑，使合成工艺变得更加严格而系统化，以此为基础，编制有机合成路线的计算机辅助设计程序，逐步达到路线设计的计算机化。

有机合成虽然有了很大的发展，但自然界和人类本身的发展又不断地向合成化学家提出

了新的挑战。在有机合成反应上，虽可以举出很多高选择性方面卓有成效的工作，但局限性仍然很多。从日益发展的精细化工品的需求来说，必然会要求更加理想的高选择性反应，以及更加温和的反应条件，同时又要不恶化人类生存的地球环境。

### 1.3.2 有机合成化学的作用

有机合成化学的作用归纳起来有两点：一是应用于生产实践，开发新产品造福人类；二是用于理论研究。

以有机合成化学为基础建立的有机化工经过长期的发展形成了两大分支。其一是以石油、天然气和煤等为原料合成一些较简单的化合物，如三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）、一炔（乙炔）、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙酮、乙酸和苯酚等的基本有机化工，特点是生产规模大、产品结构相对稳定、技术比较成熟、产品附加值相对较小。另一分支是利用上述基本有机原料及无机产品生产结构比较复杂，具有各种特定用途的有机或高分子化学品的精细化学工业，特点是产品品种多、产量较小、专用性强、技术比较复杂多变、更新换代快、产品附加值较高，涉及医药、染料、涂料、农用化学品、表面活性剂、纺织、印染、造纸业用添加剂、塑料、橡胶助剂、石油助剂等许多领域。具体到某个领域乃至某种产品，人们不断提出新的要求，促使产品不断更新换代。例如，20世纪50年代后，随着石油化工的发展出现了合成纤维，其染色与天然纤维有很大的差别，因而对染料提出了新的要求。经过合成化学家的努力，开发了分散染料、阳离子染料和活性染料等新型染料。随着现代科技的发展，涂料原有的装饰与保护功能已不能满足高新技术的要求。一些新型涂料，如用于电子元件的高绝缘性涂料、导电涂料、太阳能吸收涂料、防雷达涂料、防辐射涂料及耐高温涂料等便应运而生了。再如，合成农药的使用会产生环境污染，长期使用使害虫产生抗药性，于是化学家们研究开发了新的高效、低毒和低残留的有机杀虫剂，如拟除虫菊酯、昆虫激素（不育剂、性引诱剂等）等第三代农药。

人们很早便利用有机合成来进行理论研究。Korner 曾用衍生物制备法来确定各种取代苯的异构体。Perkin 进行的碳环合成为 Baeyer 的张力理论提供了依据。Willstater 合成环辛四烯对环丁二烯稳定性的研究为芳香性理论提供了有力证据。

此外，有机合成化学在一些相关学科及高科技领域中的应用也越来越广泛。例如，功能高分子化学涉及的特殊单体的合成；配位化学中特殊配体如各种大环、多环化合物的合成；一些典型生物化学过程的人工模拟；各种功能材料如功能膜、含能材料、智能材料、光学有机材料、导电材料和有机磁性材料等都与有机合成有着非常密切的关系。

## 习 题

- 1.1 什么是有机合成？
- 1.2 简述有机合成的现代成就。
- 1.3 简述有机合成化学与其他科学相结合的发展趋势。
- 1.4 简述有机合成化学的作用。



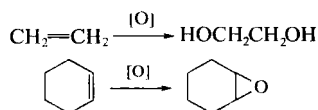
## 第2章 氧化反应

氧化反应是一类最普通、最常用的有机化学反应，借助氧化反应可以合成种类繁多的有机化合物。醇、醛、酮、酸、酚等含氧化合物都可以由氧化反应制备。

### 2.1 概述

有机化合物分子中，凡失去电子或电子偏移使碳上电子云密度降低的反应称为氧化反应。狭义而言：氧化反应是分子中增加氧原子或失去氢原子的反应。氧化反应不涉及形成新的碳卤、碳氢、碳硫键。

① 增加氧原子：



② 减少氢原子：



③ 既增加氧原子，又减少氢原子：



氧化反应必须通过氧化剂来实现，氧化剂是亲电试剂，它从有机化合物中取得电子，进攻有机分子中电子密度大的部位。对不同类型的化合物，氧化反应的难易程度不同。通常：烷烃难氧化，烯烃、醛易氧化，芳烃的侧链易氧化。

有些氧化剂可以氧化多种基团，它们的氧化能力强，但选择性差，称为通用氧化剂，如：高锰酸盐、铬酸等。有些氧化剂只能有选择地氧化某些基团，对于其他可氧化基团不进行反应或进行得很慢，称为选择性氧化剂。如：二氧化硒、四醋酸铅等。还有一些微生物氧化剂，如黑根霉菌。

从反应时的物态来分，可以将氧化反应分成气相氧化和液相氧化。在操作方式上可以分成化学氧化、电解氧化、生物氧化和催化氧化等。

氧化反应的机制研究已有很悠久的历史，但是许多氧化反应的机理迄今还不太清楚。因氧化剂、被氧化物结构的不同，而导致不同的反应机理；也因具体反应条件的不同，机理不同而产物也不同。因此，氧化剂的选择与反应条件的控制是氧化反应是否顺利进行的关键。表 2-1 列举了几种氧化剂，本章选择重要的常用氧化剂分别详细介绍、讨论。

表 2-1 几种氧化剂及其应用

氧化剂	作用物	产物
1. 氧(空气)	RCHO	RCOOH
	RCH=C(R')R''	RHC-CR'R''     O-O
2. 臭氧	RCH=C(R')R''	RCHO
		R'R''CO